# **PCT**

## 世界知的所有権機関 国際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C06D 5/00, 31/36, 23/00

A1 (11) 国際公開番号

WO98/42642

(43) 国際公開日

1998年10月1日(01.10.98)

(21) 国際出願番号

PCT/JP98/01126

(43) 国际公历日

(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK,

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(22) 国際出願日

1998年3月17日(17.03.98)

添付公開書類

国際調査報告書

(30) 優先権データ

特願平9/69823

1997年3月24日(24.03.97) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)

ダイセル化学工業株式会社

(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

呉 建州(WU, Jianzhou)[CN/JP]

〒671-1254 兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3-224 Hyogo, (JP)

(74) 代理人

弁理士 古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)

(54) Title: GAS GENERATOR COMPOSITION AND MOLDING THEREOF

(54)発明の名称 ガス発生剤組成物及びその成型体

#### (57) Abstract

A gas generator composition for an air bag, which has low toxicity, is less dangerous and easy to handle, provides excellent combustion efficiency and gas evolution efficiency, is reduced in the amount of residues of combustion, can be prepared safely, exhibits high strengths under molding conditions, and can be used as a passive restraint for automobiles. More specifically, a gas generator composition comprising (a) a fuel comprising at least one polymer compound selected from among polyacrylic polymer compounds, polyacetals, urea resins, melamine resins, ketone resins, and cellulosic polymer compounds; (b) an oxidizing agent selected from ammonium nitrate and phase-stabilized ammonium nitrate; and (c) at least one combustion accelerator selected from among metal nitrates, metal nitrites, and salts of oxyacids, such as salts of perchloric acid and salts of chloric acid; a molding thereof; and an inflator for an air bag made by using the same.

# (57)要約

低毒性かつ危険性が少なく取扱いが容易であり、燃焼効率及びガス発生効率に優れ、燃焼時に残渣生成量が少なく、製造時に安全で、成型時に成型強度が強い、自動車における乗員保護装置としてのエアバッグ用ガス発生剤組成物及びその成型体を提供する。(a)ポリアクリル系高分子化合物、ポリアセタール、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ケトン樹脂またはセルロース系高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物からなる燃料、(b)硝酸アンモニウムまたは相安定化硝酸アンモニウムから選ばれる酸化剤、及び(c)金属硝酸塩、金属亜硝酸塩、過塩素酸塩、塩素酸塩等の酸素酸塩から選ばれる少なくとも1種の燃焼促進剤を含有するガス発生剤組成物及びその成型体、並びにこれらを用いるエアバッグ用インフレータである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

### 明 細 書

### ガス発生剤組成物及びその成型体

## 発明の属する技術分野

本発明は、自動車のエアバッグ拘束システムに適するガス発生剤組成物及びその成型体に関し、特に特定の高分子化合物からなる燃料と硝酸アンモニウム系酸化剤をベースにして、他の添加剤を添加してなるガス発生剤組成物及びその成型体に関するものである。

#### 従来の技術

自動車における乗員保護装置に用いられるエアバッグ用ガス発生剤組成物としては、従来からアジ化ナトリウムを用いた組成物が多用されてきた。しかし、近年、アジ化ナトリウムの人体に対する毒性や取扱い時の危険性が問題視されてきている。そこでこれに替わる、より安全ないわゆる非アジド系ガス発生剤組成物として各種の含窒素有機化合物を含むガス発生剤組成物が開発されている。

例えば、米国特許第4,909,549 号明細書には水素を含むテトラゾール、トリアゾール化合物と酸素含有酸化剤との組成物が、米国特許第4,369,079 号明細書には水素を含まないビテトラゾールの金属塩と酸素含有酸化剤との組成物が、また特開平6-239683号公報にはカルボヒドラジドと酸素含有酸化剤との組成物が開示されている。

これらの非アジド系ガス発生剤組成物のほとんどはテトラゾール、ビテトラ ゾールの金属塩、トリアゾール、カルボヒドラジド等の含窒素有機化合物燃料 と硝酸カリウム、硝酸ストロンチウム、過塩素酸カリウム等の酸化剤から構成 されるものである。

また、米国特許第5,545,272 号明細書には7~20重量%のカリウム塩で相安定化された硝酸アンモニウムとニトログアニジンとからなるガス発生剤組成物が開示されている。更にWO96/27574 号明細書にはニトログアニジン、相安定化硝酸アンモニウムとゴム状バインダとからなるガス発生剤組成物が開示されている。

さらに、特開平7-330477号公報にはアクリレート末端ポリブタジエン、ポリブタジエンポリカルボン酸、エポキシ変性ポリブタジエンと硬化剤と酸化剤とからなるガス発生剤組成物が開示されている。特開平6-92770号公報には、アジド基を発生する有機結合剤、活性可塑剤及び酸化充塡剤を特に含んでなる、結合剤がヒドロキシル基を含むポリグリシジルアジドと少なくとも1種のポリイソシアネートとの反応生成物からなり、酸化充塡剤の少なくとも85重量%が硝酸アンモニウムからなることを特徴とするガス発生剤組成物が開示されている。

しかしながら、上記のアジド系、もしくは硝酸アンモニウムを使わない非アジド系ガス発生剤はガス発生効率が低く、アジド系ガス発生剤の 100gあたりのガス発生量は 1.5モル以下、硝酸アンモニウムを使わない非アジド系ガス発生剤の 100gあたりのガス発生量は 2.5モル以下である。更に、燃焼時に大量の残渣を生成し、燃焼時に生成した残渣がそのままインフレータから放出すると、高温の液体あるいは固体残渣はバッグに損傷を与えて、バッグがエアバッグ装置から飛び出したり、燃焼するだけでなく、乗員の呼吸に危害を与える。

そこで、燃焼残渣をインフレータからできるだけ放出しないために、大量のフィルターをインフレータに詰める必要がある。この大量のフィルターはインフレータの小型化、軽量化を妨害し、インフレータの製造コストを高くする。

また、前記の米国特許第5.545.272 号明細書とWO96/27574 号明細書に開示されている相安定化硝酸アンモニウムとニトログアニジンとからなるガス発生剤組成物はガス発生効率が高くなり、残渣生成量が少ないが、相安定化硝酸アンモニウムとニトログアニジンが120 ℃以下で共融物を生成するため、インフレータ製造時の溶接工程でガス発生剤が熔ける恐れがある。また相安定化硝酸アンモニウムとニトログアニジンを含む組成物は起爆感度が高く、ガス発生剤の製造過程での品質上、安全上の問題がある。

その他、アジドポリマーなどのエネルギーバインダーと硝酸アンモニウムあるいは相安定化硝酸アンモニウムを利用した、残渣生成量が少ないガス発生剤が開示されているが(例えばEP705809号)、これらのガス発生剤は燃焼時に大量の有害な一酸化炭素を生成し、ロケット推進薬に適合される可能性がある

が、単純に自動車エアバッグ用ガス発生剤組成物へ応用することは困難である。 本発明の開示

本発明の課題は、低毒性かつ危険性が少なく取扱いが容易であり、燃焼効率 及びガス発生効率に優れて、燃焼時に残渣生成量が少なく、製造時に安全で、 成型時に成型強度が強いガス発生剤組成物を提供することにある。

本発明者等は、燃焼時に残渣を生成しない、もしくは残渣生成量が実用上問題にならない高分子化合物と硝酸アンモニウムの組成物に着目し、その成型性、燃焼性、安全性、実用性等に関して鋭意研究を重ね、特定の高分子化合物系燃料と硝酸アンモニウム系酸化剤に、酸素酸塩、更に必要に応じてカーボン等の燃焼速度調整剤、金属酸化物等の燃焼調節触媒を添加したガス発生剤組成物が、上記課題を解決することができ、実用的な組成物であることを見いだし、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、下記(a) 成分、(b) 成分及び(c) 成分を含有することを特徴とするガス発生剤組成物を提供するものである。

- (a) ポリアクリル系高分子化合物、ポリアセタール、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ケトン樹脂またはセルロース系高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物からなる燃料
- (b) 硝酸アンモニウムまたは相安定化硝酸アンモニウムから選ばれる酸化剤
- (c) 酸素酸塩から選ばれる少なくとも1種の燃焼促進剤。

また本発明は、上記(a) 成分、(b) 成分及び(c) 成分の他に、更に下記(d) 成分及び(e) 成分からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含有するガス発生剤組成物を提供するものである。

- (d)カーボン又は金属粉から選ばれる燃焼速度調整剤
- (e) 金属酸化物から選ばれる燃焼調節触媒。

また本発明は、上記ガス発生剤組成物を押出成型して得られる、単孔円柱状または多孔円柱状のガス発生剤組成物成型体、上記ガス発生剤組成物を圧縮成型して得られる、ペレット形状のガス発生剤組成物成型体、上記ガス発生剤組成物をフィルム状に成型して得られる、フィルム状のガス発生剤組成物成型体を提供するものである。

更に本発明は、上記ガス発生剤組成物、またはガス発生剤組成物成型体を用いるエアバッグ用インフレータを提供するものである。

本発明は自動車における乗員保護装置としてのエアバッグ用ガス発生剤組成物及びその成型体を提供するものであり、本発明により低毒性かつ危険性が少なく取扱いが容易であり、燃焼効率及びガス発生効率に優れて、燃焼時に残渣生成量が少ないガス発生剤組成物及びその成型体が製造可能となった。

### 発明の実施の形態

本発明に用いられる(a) 成分の高分子化合物はガス発生剤組成物中において、燃料とバインダの役割を果たす。(a) 成分の高分子化合物としては、高分子化合物の酸素バランス、燃焼性、硝酸アンモニウムとの組成物の熱安定性等から考えると、一般的には、ガス発生剤の使用温度(-30℃~90℃) 範囲で固体状の、ポリアクリル系高分子化合物、ポリアセタール、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ケトン樹脂またはセルロース系高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物が用いられる。以下にこれらの高分子化合物について詳述する。(1) ポリアクリル系高分子化合物:

ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸アンモニウム塩共重合体、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、アクリルアミド・アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

これらのポリアクリル系高分子化合物としては、下記(i) ~(v) に示すものが挙げられる。

- (i) (CH'<sub>2</sub> CHCONH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>
- (ii) (CH<sub>2</sub>CHCONHNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>
- (iii) (CH<sub>2</sub>CHCONH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>CHCONHNH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>
- (iv)  $(CH_2CHCONH_2)_n (CH_2CHCOOM)_q$
- (v)  $(CH_2CHCONH_2)_n (CH_2CHCOOR)_{\bullet}$

〔上記(i)  $\sim$ (v) において、M はアンモニウムもしくはナトリウム、カリウムなどの金属イオンを示し、R は $-C_2H_4N(CH_3)_2$ 等の置換基を示し、n, p, q, s は高分子の重合程度を示しており、n=20,  $000\sim400$ , 000、p=5,  $000\sim100$ , 000

q = 5,000~100,000 、s = 5,000 ~50,000の範囲が好ましい。)

これらのポリアクリル系高分子化合物は毒性が低い。例えば、ポリアクリルアミドは急性毒性LD50(経口、マウス)が1200mg/kg以上で、変異原性がなく、ポリアクリルヒドラジドは急性毒性LD50(経口、マウス)が3800mg/kgで、変異原性がない。これに対して、現在使われているアジ化ナトリウムは急性毒性LD50が27mg/kgである。明らかに、ポリアクリル系高分子化合物の使用安全性はアジ化ナトリウムをはるかに上回る。

### (2) ポリアセタール、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ケトン樹脂

ポリアセタール(別名:ポリホルムアルデヒド)は耐熱性、耐薬品性に優れて、大量の酸素(53.3重量%)を含むので、燃焼性が優れている。また、その融点が硝酸アンモニウムの融点と近いので、硝酸アンモニウムや他の添加物と溶融して成型することができる。ユリア樹脂、メラミン樹脂、ケトン樹脂はポリアセタールと同様に、優れた燃焼性、耐熱性、耐薬品性を有する。

### (3) セルロース系高分子化合物

酢酸セルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースカリウム塩等が挙げられる。

上記の(a) 成分の中ではポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸アンモニウム塩共重合体、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、アクリルアミド・アクリル酸エステル共重合体、ポリアセタール、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ケトン樹脂酢酸セルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩またはカルボキシメチルセルロースカリウム塩の中から選択される少なくとも1種が好ましい。

本発明のガス発生剤組成物中の(a) 成分の含有量は3~40重量%が好ましく、5~30重量%がより好ましい。

本発明のガス発生剤組成物に用いられる(b) 成分の酸化剤は、硝酸アンモニ ウムまたは相安定化硝酸アンモニウムである。硝酸アンモニウムは肥料、爆薬

等に多く使われて、窒素、酸素、水素により構成されるので、燃焼時に固形残渣を生成しない。本発明においては硝酸アンモニウムをそのままで酸化剤として使用しても良いが、使用温度の範囲でいくつかの相転移点があるので、少量のカリウム塩あるいは他の添加物を添加したいわゆる相安定化硝酸アンモニウムとして使用することがより好ましい。

本発明のガス発生剤組成物中の(b) 成分の含有量は30~94重量%が好ましく、50~85重量%がより好ましい。

一般的には、上記(a) 成分の高分子化合物と、上記(b) 成分の酸化剤との 2 成分組成物は燃焼速度が低く、燃焼性が良くない。しかし、この 2 成分の組成物に(c) 成分として、酸素酸塩、特に金属硝酸塩、金属亜硝酸塩、過塩素酸塩または塩素酸塩から選ばれる少なくとも 1 種の燃焼促進剤を添加すると、燃焼速度はかなり高くなる。

(c) 成分の燃焼促進剤としては、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸ストロンチウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、または塩素酸カリウムの中から選ばれる少なくとも1種が好ましく、特に、硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、亜硝酸カリウム、塩素酸カリウムが、上記(a) 成分及び(b) 成分の2成分からなる組成物の燃焼速度を促進するだけでなく、(b) 成分の硝酸アンモニウムと相安定性アンモニウムを生成し、使用温度範囲でガス発生剤組成物の体積変化を防ぐことができるのでより好ましい。

これらの(c) 成分の添加量を増やすと、ガス発生剤組成物の燃焼速度が高くなるが、燃焼残渣が増える。従って、本発明のガス発生剤組成物中の(c) 成分の含有量は 0.5~20重量%が好ましく、3~15重量%がより好ましい。

また本発明のガス発生剤組成物は、上記(a)、(b)及び(c)成分の他に、必要に応じて、燃焼速度を調整するために、(d)成分としてカーボン又は金属粉から選ばれる燃焼速度調整剤を含有させてもよい。(d)成分の燃焼速度調整剤として用いられる金属粉としては、アルミニウム粉、ボロン粉、鉄粉、マグネシウム粉から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

本発明のガス発生剤組成物中の(d) 成分の含有量は5重量%以下が好ましい。

更に本発明のガス発生剤組成物は、必要に応じて燃焼速度を更に高くするために、(e) 成分として金属酸化物から選ばれる燃焼調節触媒を含有させてもよい。(e) 成分の燃焼調節触媒として用いられる金属酸化物としては、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルトまたは酸化マンガンから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。本発明のガス発生剤組成物中の(e) 成分の含有量は5重量%以下が好ましい。

本発明のガス発生剤組成物として特に好ましいものは、(a) 成分としてポリアクリルアミド6~16重量%、(b) 成分として硝酸アンモニウム70~85重量%、(c) 成分として過塩素酸カリウム3~12重量%を含有するものである。

本発明のガス発生剤組成物は、アジド系ガス発生剤に比べて単位重量当たりのガス発生効率を大幅に高めることができ、また、燃焼時に燃焼残渣の生成量が少なく、ガス発生器(インフレータ)をより小型に設計し得る。本発明のガス発生剤組成物を用いて成型体を得るにあたっては、本発明のガス発生剤組成物に、(a) 成分の高分子化合物の種類に応じて水あるいは有機溶媒を添加し、均一に混合した後、押出成型して単孔円柱状または多孔円柱状の成型体を得るか、もしくは打錠機等を用いて圧縮成型してペレット状の成型体を得るか、もしくはフィルム状に成型してフィルム状の成型体を得る。このような成型体にすることにより、ガス発生器(インフレータ)に充填可能な形態とすることができる。

本発明のガス発生剤組成物及びその成型体は運転席のエアバッグインフレータ、助手席のエアバッグインフレータ及びサイドインフレータに適用でき、更にハイブリッドインフレータにも適用できる。運転席のエアバッグインフレータについては、本発明のガス発生剤組成物及びその成型体はガス発生効率が高く、残渣の生成量が少ないので、残渣を濾過するフィルターを詰める必要がなくなり、燃焼火炎を外部に出さない少量のクーランドだけ詰めればよい。これにより、運転席のエアバッグインフレータは本発明のガス発生剤組成物及びその成型体を使うと、燃焼室の容積が40cm³以下になり、外径が60mm以下で、高さが40mm以下になれる。ハイブリッドインフレータについては、本発明のガス発生剤組成物及びその成型体は酸素バランスがゼロあるいはゼロに近いので、発生剤組成物及びその成型体は酸素バランスがゼロあるいはゼロに近いので、

酸素を含まない圧縮ガスを使ってもよい。

### 実施例

以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

尚、下記表  $1\sim 5$  中、PAAはポリアクリルアミド、PAHはポリアクリルアミドのアミノ化物、PAANaはアクリルアミド・アクリル酸ナトリウム塩共重合体、CMCNaはカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、CMCNH4はカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、ANは硝酸アンモニウム、KC104は過塩素酸カリウム、KN03は硝酸カリウム、C はカーボン、Cu0 は酸化銅、NQはニトログアニジン、PSANは相安定化硝酸アンモニウム(AN/KC104=90/10)を示す。

# 実施例1~9及び比較例1~2

表1に示す組成を有するガス発生剤組成物を調製し、その理論計算に基づく 燃焼温度、発生ガス効率(100 g組成物の発生ガスのモル数)、残渣の生成量 (1モルガス発生時の常温での固形物残渣の生成グラム数)を表1に示した。

表 1

	ガス発生剤組成物	組成比(重量比)	燃焼温度 (K)	発生ガス 効 率	残渣の 生成量
実施例1	PAA/AN/KC104	12/83/5	2308	4.04	0. 68
実施例 2	PAH/AN/KC1O₄	12/81/7	2300	4. 02	0. 93
実施例 3	酢酸セルロース/AN/KC104	14/81/5	2333	4.01	0. 68
実施例 4	#1749-11/AN/KC104	30/63/7	2337	4.00	0. 93
実施例 5	PAA/AN/KNO3	11/82/7	2240	4. 02	1. 24
実施例 6	PAA/AN/KC104/C	7/83/7/3	2354	3. 96	0. 98
実施例7	CMCNa/AN/KC104	15/82/3	2281	4. 09	0. 45
実施例8	PAANa/AN/KC1O₄	11. 7/81. 3/7	2333	4. 04	0. 94
実施例9	PAA/AN/KC1O <sub>4</sub> /CuO	11/82/7/0.5	2306	4. 01	1.06
比較例1	7ジイヒソーダ/CuO	69/31	1374	1. 59	35. 14
比較例2	5-7ミノテトラゾール/KNO3	41/59	2115	2. 40	16. 33

## 実施例10~17

表 2 に示す組成を有するガス発生剤組成物を調製し、その日本工業規格 (JIS) K4810-1979の火薬類性能試験法に基づいて摩擦感度と落槌感度を測定した。 結果を表 2 に示す。

表 2

	ガス発生剤組成物	組 成 比 (重量比)	摩擦感度 (kgf)	落槌感度 (cm)
実施例10	PAA/AN/KC1O₄	12/83/5	>36.0	30~40
実施例11	酢酸セルロース/AN/KC104	14/81/5	>36.0	30~40
実施例12	PAA/AN/KNO <sub>3</sub>	11/82/7	>36.0	30~40
実施例13	PAANa/AN/KC10₄	12/5/83	>36.0	70~80
実施例14	CMCNH4/AN/KC104	15. 9/79. 1/5	>36.0	30~40
実施例15	PAA/AN/KCIO4/C	7/83/7/3	>36.0	50~60
実施例16	PAA/AN/KC104/CuO	12/83/5/0.5	>36.0	40~50
実施例17	PAH/AN/KC104/CuO	11/82/7/0.5	>36.0	>100

# 実施例18~22及び比較例3

表 3 に示す組成を有するガス発生剤組成物を調製し、その理学(株)製のTAS-200型示差熱分析装置による融解温度、発熱開始温度、TG重量減少開始温度を測定した。測定時の昇温速度は20℃/minで、測定雰囲気は窒素ガスで、測定時のサンプル量は1~3 mgである。その結果を表 3 に示す。

表 3

	ガス発生剤組成物	組成比	融解温度	発熱開始 温度 (℃)	TG重量減少 開始温度 (℃)
実施例18	PAH/AN/KC104	12/81/7	159	229	231
実施例19	PAA/AN/KC104	11. 6/81. 4/7	158	245	245
実施例20	PAANa/AN/KC10,	11. 6/81. 4/7	160	230	246
実施例21	CMCNa/AN/KC104	18/79/3	161	248	200
実施例22	PAA/AN/KC104/C	7/83/7/3	160	210	216
比較例3	NQ/PSAN	40/60	118	227	239

## 実施例23~33

表 4 に示す組成を有するガス発生剤組成物を調製し、その組成物をストランドに成型して、圧力70kg/cm²、窒素雰囲気下で燃焼速度を測定した。その結果を表 4 に示す。

表 4

	ガス発生剤組成物	組 成 比 (重量比)	燃烧速度 (mm/sec)
実施例23	PAA/AN/KC104	12/81/7	7.3
実施例24	PAH/AN/KC104	12/81/7	6. 0
実施例25	PAANa/AN/KC10 <sub>4</sub>	12/81/7	7. 0
実施例26	PAA/AN/KNO <sub>3</sub>	12/79/9	6. 6
実施例27	PAANa/AN/KNO₃	12/79/9	6. 4
実施例28	PAH/AN/KNO <sub>3</sub>	12/79/9	6. 4
実施例29	PAANa/AN/KC104	. 12/79/9	7.3
実施例30	CMCNa/AN/KC104	20/72/8	7. 2
実施例31	CMCNH4/AN/KC104	16/79/5	7. 1
実施例32	PAANa/AN/KC104/CuO	12/81/7/0.5	6. 7
実施例33	PAA/AN/KC104/CuO	12/81/7/0.5	7. 1

## 実施例34~38及び比較例4

表 5 に示す組成を有するガス発生剤組成物を調製し、その組成物の製造安全性を確認するための起爆感度試験を実施した。起爆感度試験は、組成物を外径30mm、内径25mm、長さ200 mmの塩ビ管に詰めて、塩ビ管の一端をゴム栓で密閉し、もう一端に6号瞬発電気雷管を挿し込んで、その塩ビ管を砂の中(砂の表面から200 mmの深さのところ)に埋めて起爆する試験である。試験後、形成した漏斗孔の大きさ、残存物から組成物の起爆感度があるかどうかを判定した。その結果を表 5 に示す。

表 5

	ガス発生剤組成物	組成比	起爆感度
		(重量比)	
実施例34	CMCNa/AN/KC104	18/79/3	なし
実施例35	PAA/AN/KC104	12/81/7	なし
実施例36	PAANa/AN/KC104	12/81/7	なし
実施例37	PAH/AN/KC1O₄	12/81/7	なし
実施例38	PAA/AN/KC104/CuO	12/81/7/0.5	なし
比較例 4	NQ/AN	61/39	あり

# 実施例39

120gのポリアクリルアミド、810gの硝酸アンモニウム、70gの過塩素酸カリウムの粉末に65gの水を添加し均一に混合後、押出成型法により、外径2.5mm、内径0.8mm、長さ2mmの圧伸薬に成型した。この圧伸薬を80℃で72時間乾燥を行った。乾燥を行った圧伸薬25.4グラムをガス発生器に充填し、60リットルのタンク試験を用いて燃焼試験を行ったところ、燃焼開始後51ミリ秒でタンク圧が2.2kgf/cm²に達した。燃焼後のタンク内ガス発生剤分析の結果は全ての成分で許容値内の値を示した。

## 請求の範囲

- 1. 下記(a) 成分、(b) 成分及び(c) 成分を含有することを特徴とするガス発生剤組成物。
- (a) ポリアクリル系高分子化合物、ポリアセタール、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ケトン樹脂またはセルロース系高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物からなる燃料
  - (b) 硝酸アンモニウムまたは相安定化硝酸アンモニウムから選ばれる酸化剂
  - (c) 酸素酸塩から選ばれる少なくとも1種の燃焼促進剤
- 2. 更に下記(d) 成分及び(e) 成分からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含有する請求項1記載のガス発生剤組成物。
  - (d) カーボン又は金属粉から選ばれる燃焼速度調整剤
  - (e) 金属酸化物から選ばれる燃焼調節触媒
- 3. (a) 成分の含有量が3~40重量%、(b) 成分の含有量が30~94重量%、
- (c) 成分の含有量が0.5 ~20重量%、(d) 成分の含有量が5重量%以下、(e) 成分の含有量が5重量%以下である請求項2記載のガス発生剤組成物。
- 4. (a) 成分の燃料が、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸アンモニウム塩共重合体、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、アクリルアミド・アクリル酸エステル共重合体、酢酸セルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩またはカルボキシメチルセルロースカリウム塩の中から選択される少なくとも1種である請求項1に記載のガス発生剤組成物。
- 5. (c) 成分の燃焼促進剤が、金属硝酸塩、金属亜硝酸塩、過塩素酸塩または 塩素酸塩から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のガス発生剤組成 物。
- 6. (c) 成分の燃焼促進剤が硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸ストロンチウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウムの

中から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のガス発生剤組成物。

7. (e) 成分の燃焼調節触媒が、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルトまたは酸化マンガンから選ばれる少なくとも1種である請求項2に記載のガス発生剤組成物。

- 8. (a) 成分としてポリアクリルアミド6~16重量%、(b) 成分として硝酸アンモニウム70~85重量%、(c) 成分として過塩素酸カリウム3~12重量%を含有する請求項1記載のガス発生剤組成物。
- 9. 請求項1又は2に記載のガス発生剤組成物を押出成型して得られる、単孔円柱状または多孔円柱状のガス発生剤組成物成型体。
- 10. 請求項1又は2に記載のガス発生剤組成物を圧縮成型して得られる、ペレット形状のガス発生剤組成物成型体。
- 11. 請求項1又は2に記載のガス発生剤組成物をフィルム状に成型して得られる、フィルム状のガス発生剤組成物成型体。
- 12. 請求項1又は2に記載のガス発生剤組成物を用いるエアバッグ用インフレータ。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP98/01126

	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C1 <sup>6</sup> C06D5/00, 31/36, 23/00					
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both na	ational classification and IPC				
	S SEARCHED					
	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>6</sup> C06D5/00, 31/36, 23/00					
Documentat	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
	data base consulted during the international search (nan STN), REGISTRY (STN), WPIDS (S		earch terms used)			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	JP, 49-132208, A (Societe Na	ational des Poudres	1-12			
	et Explosifs), December 18, 1974 (18. 12. 7) Claims & DE, 2334063, A1 & & US, 3986908, A		:			
A	JP, 7-309194, A (Sensor Tech November 28, 1995 (28. 11. 9 Claims & WO, 95/32165, A1		1-12			
A	JP, 7-330477, A (Morton International Inc.), December 19, 1995 (19. 12. 95), Claims & EP, 685368, A1 & US, 5486248, A					
A	JP, 7-232989, A (Sensor Tech September 5, 1995 (05. 09. 9) Claims (Family: none)		1-12			
A	US, 4128996, A (Allied Chemi December 12, 1978 (12. 12. 7 Claims 1 to 10 (Family: none	8),	1-12			
× Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
*Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance carlier document but published on or after the international filing date the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "A" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family  Date of the actual completion of the international search April 28, 1998 (28. 04. 98)						
Name and m	April 16, 1998 (16. 04. 98)  April 28, 1998 (28. 04. 98)  Name and mailing address of the ISA/  Authorized officer					
Japa	nese Patent Office	Telephone No				

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/01126

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
JP, 9-183682, A (Morton International Inc.), July 15, 1997 (15. 07. 97), Claims & EP, 779260, A1	1-12
	<u>.</u>
	JP, 9-183682, A (Morton International Inc.), July 15, 1997 (15. 07. 97), Claims & EP, 779260, A1

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl CO6D5/00, 31/36, 23/00

#### 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1° C06D5/00, 31/36, 23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

<u>C.</u>	関連す	ると説	ひめられ	/る文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 49-132208, A (ソシエテ ナショナル デ* プ*ト*ル エ エクスプ ロシ*フ) 18.12月.1974(18.12.74), 特許請求の範囲 & DE, 2334063, A1 & FR, 2190776, A1 & US, 3986908, A	1-12
A	JP,7-309194,A(センサー・テクノロジー株式会社)28.11月.1995(28.11.95), 特許請求の範囲 & WO,95/32165,A1	1-12
A	JP, 7-330477, A(モートン インターナショナル, インコーポレイティド)19.12月.1995(19.12.95), 特許請求の範囲 & EP, 685368, A1 & US, 5486248, A	1-12
A	JP,7-232989,A(センサー・テクノロジー株式会社)5.9月.1995(05.09.95),特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

## x C欄の続きにも文献が列挙されている。

| パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの

国際調査を完了した日 16.04.98	国際調査報告の発送日 28.04.9 <b>8</b>
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP)	特許庁審査官(権限のある職員) 4H 8018 唐木 以知良 印
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3443

- 1	五	際	調	査	報	쏨

国際出願番号 PCT/JP98/01126

C(続き).	関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するとき	は、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US,4128996,A(Allied Chemical Corporat 2.78),Claim 1-10 (ファミリーなし)		1-12
P	JP,9-183682,A(モートン インターナショナル, インコーボレ 07.97),特許請求の範囲 & EP,779260,A1	ィディト゛) 15.7月.1997(15.	1-12
		,	



## 世界知的所有権機関 国際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C06D 5/00, C06B 31/36, 23/00

(11) 国際公開番号 A1

WO98/42642

(43) 国際公開日

1998年10月1日(01.10.98)

(21) 国際出願番号

PCT/JP98/01126

(22) 国際出願日

1998年3月17日(17.03.98)

(30) 優先権データ

特願平9/69823

1997年3月24日(24.03.97) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)

ダイセル化学工業株式会社

(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

具 建州(WU, Jianzhou)[CN/JP]

〒671-1254 兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3-224 Hyogo, (JP)

弁理士 古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

改訂された国際調査報告書

(88) 改訂された国際調査報告書の公開日:

1998年12月3日(03.12.98)

(54)Title: GAS GENERATOR COMPOSITION AND MOLDING THEREOF

ガス発生剤組成物及びその成型体 (54)発明の名称

#### (57) Abstract

A gas generator composition for an air bag, which has low toxicity, is less dangerous and easy to handle, provides excellent combustion efficiency and gas evolution efficiency, is reduced in the amount of residues of combustion, can be prepared safely, exhibits high strengths under molding conditions, and can be used as a passive restraint for automobiles. More specifically, a gas generator composition comprising (a) a fuel comprising at least one polymer compound selected from among polyacrylic polymer compounds, polyacetals, urea resins, melamine resins, ketone resins, and cellulosic polymer compounds; (b) an oxidizing agent selected from ammonium nitrate and phase-stabilized ammonium nitrate; and (c) at least one combustion accelerator selected from among metal nitrates, metal nitrates, and salts of oxyacids, such as salts of perchloric acid and salts of chloric acid; a molding thereof; and an inflator for an air bag made by using the

低毒性かつ危険性が少なく取扱いが容易であり、燃焼効率及びガス発生効率に優れ、燃焼時に残渣生成量が少なく、製造時に安全で、成型時に成型強度が強い、自動車における乗員保護装置としてのエアバッグ用ガス発生剤組成物及びその成型体を提供する。(a)ポリアクリル系高分子化合物、ポリアセタール、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ケトン樹脂またはセルロース系高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物からなる燃料、(b)硝酸アンモニウムまたは相安定化硝酸アンモニウムから選ばれる酸化剤、及び(c)金属硝酸塩、金属亜硝酸塩、過塩素酸塩、塩素酸塩等の酸素酸塩から選ばれる少なくとも1種の燃焼促進剤を含有するガス発生剤組成物及びその成型体、並びにこれらを用いるエアバッグ用インフレータである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AAT J Z A M A A A A A A A A A A B B B B B B B B	FFGGGGGGGHHIIIIIJKKKKKLLL FFFGGGGGGGHHIIIIIJKKKKKLLL FFFGGGGGGGHHIIIIIJKKKKKLLL FFFGGGGGGGHHIIIIIIJKKKKKKLLL FFFGGGGGGGGHHIIIIIIJKKKKKLLL FFFGGGGGGGHHIIIIIIJKKKKKLLL FFFGGGGGGGHHIIIIIIIJKKKKKLLL FFFGGGGGGGHHIIIIIIJKKKKKLLL FFFGGGGGGGHHIIIIIIIJKKKKKLLLL FFFGGGGGGGHHIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII	LRSTUVCA MMS MMS MMS MMW MMS LOZLTOUDE GI TUVCA MMS MMW MME LOZLTOUDE GI TUVCA MMS MMW MMS MMW MMW MMW MMW MMW MMW MMW	スシセステトタトトトウク米ウヴェング スシセステトタトトトウク米ウヴュンジーエネファージルルリクガラズースメーダイグ スシセステトタトトトウク米ウヴュニラン スシセステトタトトトウク米ウヴュニーン アカーアーグログスエーンフトトトウク・ボーン アカーアーグログスエーンフトトトウク米フヴュンジングログステーク・アウスエーンファングログス・エーバーンファンジングログログログログス・アウス・アウス・アウス・アウス・アウス・アウス・アウス・アウス・アウス・アウ
---	---	--	---

REVISED VERSION

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/01126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>6</sup> C06D5/00, C06B31/36, 23/00				
	o International Patent Classification (IPC) or to both n	ational classification and IPC		
	S SEARCHED		·	
Int.	ocumentation searched (classification system followed C1 <sup>6</sup> C06D5/00, C06B31/36, 23/0	0		
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the	e extent that such documents are include	d in the fields searched	
CA (	ata base consulted during the international search (nar STN), REGISTRY (STN), WPIDS (	me of data base and, where practicable, so STN)	earch terms used)	
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		-	
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.	
A	JP, 49-132208, A (Societe Na et Explosifs),	ational des Poudres	1-12	
	December 18, 1974 (18. 12. 7	4),		
	Claims & DE, 2334063, A1 & US, 3986908, A	FR, 2190776, A1		
A	JP, 7-309194, A (Sensor Tech	nnology Co Itd )	1 12	
	November 28, 1995 (28. 11. 9	5),	1-12	
	Claims & WO, 95/32165, A1			
A	JP, 7-330477, A (Morton Inte	ernational Inc.),	1-12	
	December 19, 1995 (19. 12. 9 Claims & EP, 685368, A1 &	5), US. 5486248. A		
A	JP, 7-232989, A (Sensor Tech September 5, 1995 (05. 09. 9	nnology Co., Ltd.),	1-12	
	Claims (Family: none)	- , ,		
A	US, 4128996, A (Allied Chemi	ical Corporation).	1-12	
	December 12, 1978 (12, 12, 7	8),		
	Claims 1 to 10 (Family: none	e) 		
	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:  "T" later document published after the international filing date or priori date and not in conflict with the application but cited to understand			national filing date or priority	
considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date		the principle or theory underlying the in "X" document of particular relevance; the cl	vention	
"L" docume	ant which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other	considered novel or cannot be considere when the document is taken alone	d to involve an inventive step	
special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other		"Y" document of particular relevance; the cl	aimed invention cannot be	
means  "P" document published prior to the international filing date but later than		considered to involve an inventive step combined with one or more other such d	locuments, such combination	
the priority date claimed "&" document member of the same patent family				
Date of the a	actual completion of the international search 1 16, 1998 (16. 04. 98)	Date of mailing of the international sear April 28, 1998 (28	rch report	
	2 10, 1330 (10. 04. 30)	APIII 20, 1996 (28	. 04. 98)	
	nailing address of the ISA/	Authorized officer		
Japanese Patent Office				
Facsimile N	о.	Telephone No.		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP98/01126

ategory*		NSIDERED TO BE RELEVANT	 
P		A (Morton International In (15. 07. 97), 779260, A1	Relevant to claim No
	Claims & EP,	7/9260, A1	
		,	
		•	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl CO6D5/00, CO6B31/36, 23/00 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. C1° C06D5/00, C06B31/36, 23/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN) 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する カテゴリー\* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 IP. 49-132208. A (ソシエテ ナショナル デ プト・ル エ エクスプ ロシ・フ) 18. 12月、197 Α 1 - 124(18.12.74),特許請求の範囲 & DE, 2334063, A1 & FR, 2190776. A1 & US, 3986908, A JP, 7-309194, A (センサー・テクノロシー株式会社) 28. 11月. 1995 (28. 11. 95), Α 1-12 特許請求の範囲 & WO, 95/32165, A1 JP, 7-330477, A (モートン インターナショナル, インコーポ レイティト ) 19. 12月. 1995(1 Α 1-12 9.12.95),特許請求の範囲 & EP,685368,A1 & US,5486248,A Α JP, 7-232989, A(センサー・テクノロジー株式会社)5. 9月. 1995(05. 09. 95). 特 1-12 許請求の範囲 (ファミリーなし) x C欄の続きにも文献が列挙されている。 | パテントファミリーに関する別紙を参照。 \* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも 論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 文献 (理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 16.04.98 28.04.98 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 4 H 8018 日本国特許庁(ISA/JP) 唐木 以知良 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際出願番号 PCT/JP98/01126

C(続き).	関連すると認められる文献		0,01120
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときに	関連する 請求の範囲の番号	
A	US, 4128996, A (Allied Chemical Corporat 2.78), Claim 1-10 (ファミリーなし)		1-12
P	JP, 9-183682, A(モートン インターナショナル, インコーホール 07. 97), 特許請求の範囲 & EP, 779260, A1		1-12
			·
ŀ			
		•	
		3	
	•		